

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年9月1日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/080445 A1(51) 国際特許分類⁷:

C08F 4/80, 10/00

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/002115

(22) 国際出願日:

2005年2月14日 (14.02.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-045591 2004年2月23日 (23.02.2004) JP
特願2004-086268 2004年3月24日 (24.03.2004) JP

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 福井 祥文 (FUKUI, Yoshifumi) [JP/JP]; 〒5600085 大阪府豊中市上新田2-2 1-1-905 Osaka (JP).

(74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大坂市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST

(54) 発明の名称: オレフィン系重合用触媒

WO 2005/080445 A1

(57) Abstract: Disclosed is an olefin polymerization catalyst composed of a late transition metal complex exhibiting high olefin polymerization activity. Also disclosed is a method for producing such an olefin polymerization catalyst. Further disclosed are an olefin polymer obtained by using such a catalyst and a method for producing such an olefin polymer. The olefin polymerization catalyst is composed of a fluorine-containing late transition metal complex having a structure represented by a specific general formula. This polymerization catalyst can be prepared in the reaction system.

(57) 要約: 発明の課題は、高いオレフィン重合活性を示すことができる、後周期遷移金属錯体系のオレフィン系重合用触媒を提供することにある。またその製造方法を提供することにある。さらには、該触媒を使用して得られるオレフィン系重合体、およびその製造方法を提供することにある。フッ素を含有する特定の一般式で示される構造を有する後周期遷移金属錯体系のオレフィン系重合用触媒を用いることにより達成される。また、その重合用触媒は系中で調製することができる。

明 細 書

オレフィン系重合用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、新規なオレフィン系重合用触媒、それを用いて得られるオレフィン系重合体、それらの製造方法に関する。

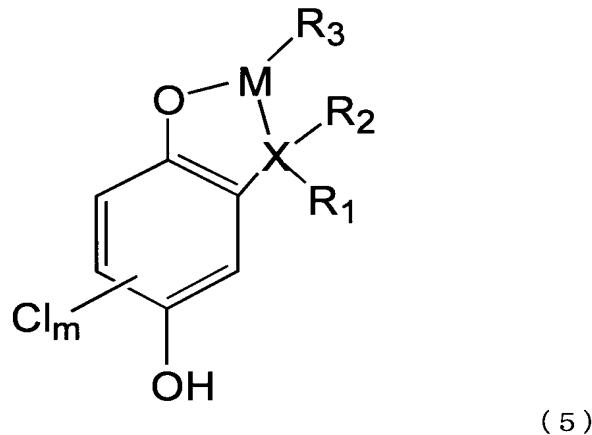
背景技術

[0002] オレフィン系重合用触媒の高活性化は、現在においても重要な課題である。最近では、極性モノマーとの共重合や水系での重合が可能となることから、後周期遷移金属錯体系のオレフィン系重合用触媒が着目されている。

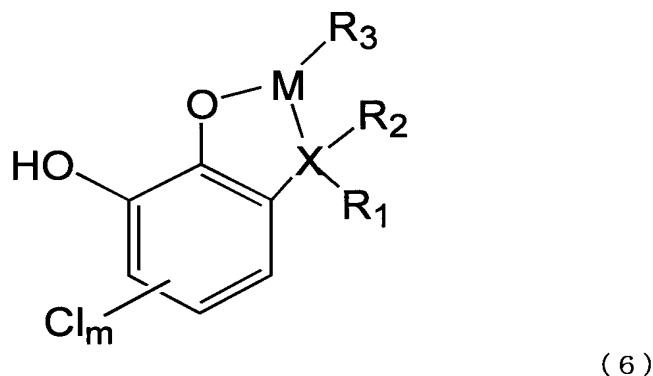
[0003] 特に、酸素原子近傍にフッ素化炭化水素基を有し、かつリン原子近傍にエステル基を有するニッケル系触媒(Shell Higher Olefin Process系触媒:SHOP系触媒)は水系でも高いエチレン重合活性を示すことが報告されている(特許文献1、非特許文献1、2)。

[0004] また、下記一般式(5)または一般式(6)であることを特徴とする塩素含有ニッケル系触媒(Shell Higher Olefin Process系触媒:SHOP系触媒)は水系でも高いエチレン重合活性を示すことが報告されている(特許文献2、非特許文献3)。

[0005] [化5]



[0006] [化6]



[0007] (式中、Phはフェニル基を示す)

しかし、実用的には活性や得られる重合体の分子量は十分とはいえず、新規な触媒の開発が望まれている。

特許文献1:WO02/24763

特許文献2:DE2923206A1

非特許文献1:Macromolecules, 2001年, 34巻, 2438頁

非特許文献2:Macromolecules, 2001年, 34巻, 2022頁

非特許文献3:Macromolecules, 2003年, 36巻, 6711頁

発明の開示

発明が解決しようとする課題

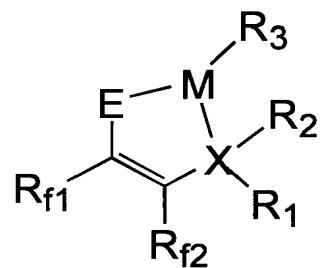
[0008] 本発明の課題は、高活性で、高分子量の重合体が得ることができるオレフィン系重合用触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、本発明を完成するにいたった。

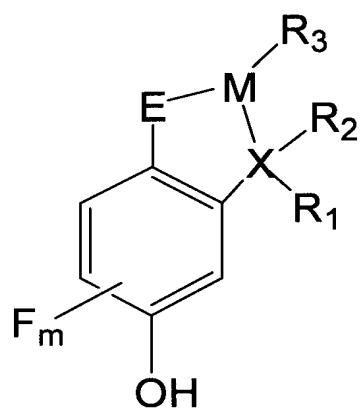
[0010] 即ち本発明は、下記一般式(1)または一般式(2)または一般式(3)であることを特徴とするオレフィン系重合用触媒に関する。

[0011] [化7]



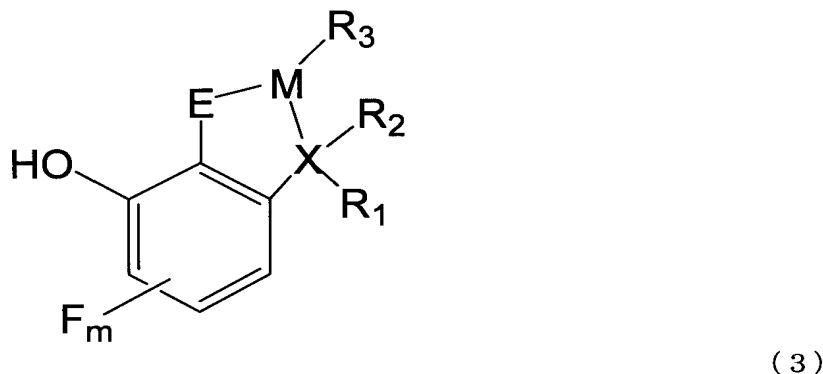
(1)

[0012] [化8]



(2)

[0013] [化9]



[0014] (式中、Mはニッケル、パラジウムまたは白金である。Eは酸素または硫黄である。Xはリン、砒素またはアンチモンである。R₁, R₂, R₃は各々独立して、水素または炭素数1～20の炭化水素基である。R_{f1}, R_{f2}は各々独立してフッ素原子または炭素数1～20のフッ素化炭化水素基である。Fはフッ素である。mは1～3である。)

好ましい実施態様としては、Mがニッケルであることを特徴とする、オレフィン系重合用触媒に関する。

[0015] 好ましい実施態様としては、Eが酸素、Xがリンであることを特徴とする、オレフィン系重合用触媒に関する。

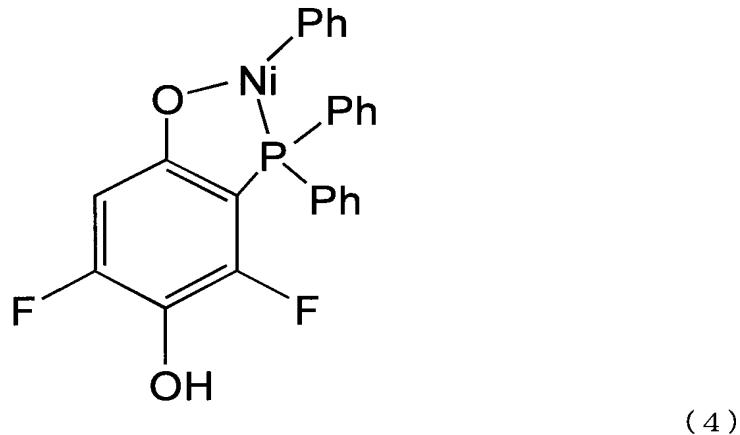
[0016] 好ましい実施態様としては、R_{f1}およびR_{f2}が炭素数1～20のフッ素化炭化水素基であることを特徴とする、オレフィン系重合用触媒に関する。

[0017] さらに好ましい実施態様としては、R_{f1}がトリフルオロメチル基、R_{f2}がペンタフルオロフェニル基であることを特徴とする、オレフィン系重合用触媒に関する。

[0018] 好ましい実施態様としては、R₁, R₂, およびR₃がフェニル基であることを特徴とする、オレフィン系重合用触媒に関する。

[0019] さらに好ましい実施態様としては、下記一般式(4)であることを特徴とする、オレフィン系重合用触媒に関する。

[0020] [化10]



[0021] (式中、Phはフェニル基を示す)

また本発明は、上記オレフィン系重合用触媒を用いて得られるオレフィン系重合体に関する。

[0022] 好ましい実施態様としては、オレフィン系モノマーが炭素数10以下の α -オレフィンであることを特徴とするオレフィン系重合体に関する。

[0023] また本発明は、上記オレフィン系重合用触媒の製造方法に関する。

[0024] また本発明は、上記オレフィン系重合体の製造方法に関する。

発明の効果

[0025] 本発明のオレフィン系重合用触媒は、高いオレフィン系重合活性を示し、分子量の高いオレフィン系重合体を製造することができる。

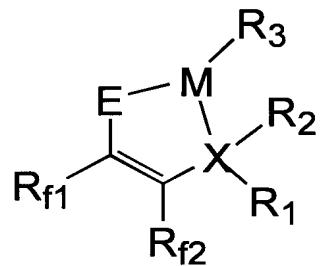
発明を実施するための最良の形態

[0026] 以下、本発明を詳細に説明する。

(オレフィン系重合用触媒)

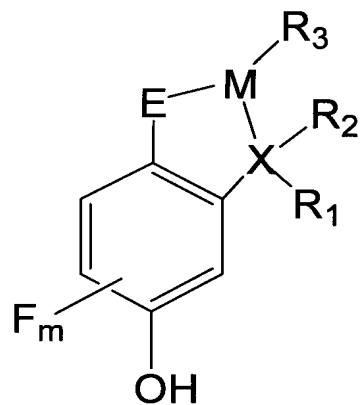
本発明は、下記一般式(1)または一般式(2)または一般式(3)であることを特徴とするオレフィン系重合用触媒に関する。

[0027] [化11]



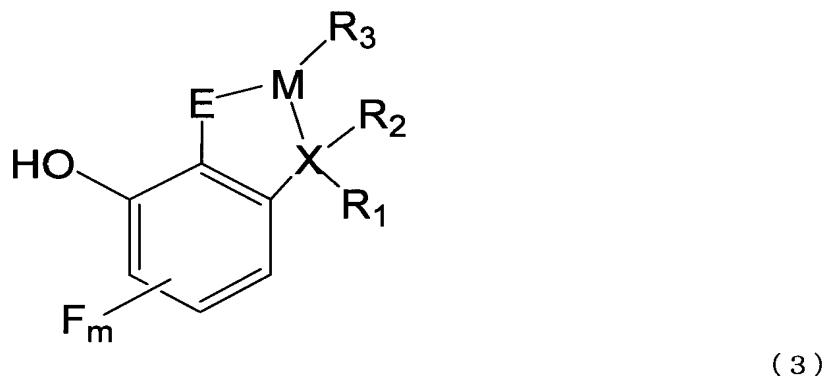
(1)

[0028] [化12]



(2)

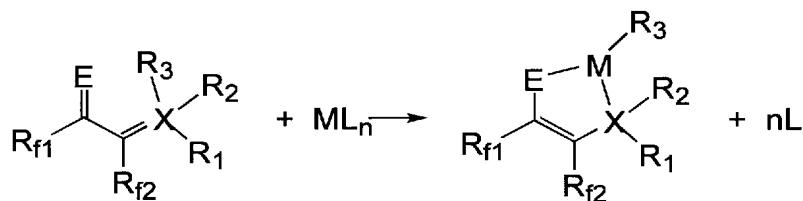
[0029] [化13]



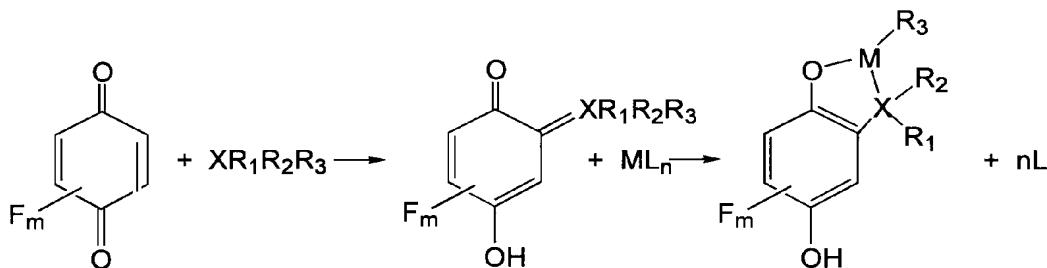
[0030] (式中、Mはニッケル、パラジウムまたは白金である。Eは酸素または硫黄である。Xはリン、砒素またはアンチモンである。R₁、R₂、R₃は各々独立して、水素または炭素数1～20の炭化水素基である。R_{f1}、R_{f2}は各々独立してフッ素原子または炭素数1～20のフッ素化炭化水素基である。Fはフッ素である。mは1～3である。)

本発明に使用されるオレフィン系重合用触媒は、以下の反応により調製するのが好ましい。

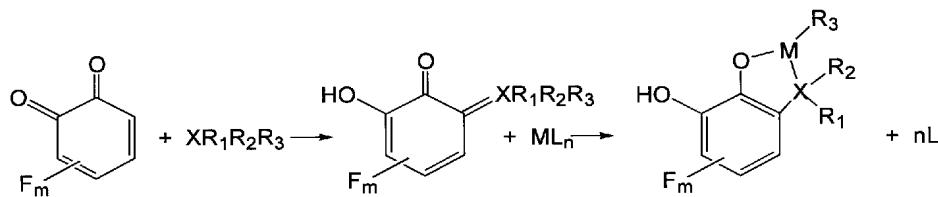
[0031] [化14]



[0032] [化15]



[0033] [化16]



[0034] (反応式中、Mはゼロ価のニッケル、パラジウムまたは白金で、 ML_n はゼロ価のニッケル、パラジウムまたは白金化合物である。Eは酸素または硫黄である。Xはリン、砒素またはアンチモンである。 R_1 , R_2 , R_3 は各々独立して、水素または炭素数1～20の炭化水素基である。 R_{f1} , R_{f2} は各々独立してフッ素原子または炭素数1～20のフッ素化炭化水素基である。Fはフッ素である。mは1～3である。LはMに対して配位し、Mの価数をゼロ価に保持するものであれば特に制限はない。nは自然数である。)

これらの反応が進行しやすいことから、Mはゼロ価のニッケルであることが好ましい。

◦

[0035] Eは酸素であることが好ましい。Xはリンであることが好ましい。

[0036] ML_n はゼロ価のニッケル、パラジウムまたは白金化合物であるが、ゼロ価のニッケル化合物としては、例えば、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル、ビス(シクロオクタテトラエン)ニッケル、ビス(1, 3, 7-オクタトリエン)ニッケル、ビス(アリル)ニッケル、ビス(メタリル)ニッケル、トリエチレンニッケルが好ましく、ビス(シクロオクタジエン)ニッケルが特に好ましい。

[0037] R_{f1} , R_{f2} は各々独立して炭素数1～20のフッ素化炭化水素基が好ましい。具体例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘptaフルオロプロピル基、ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニル基等が挙げられる。特に、 R_{f1} はトリフルオロメチル基が好ましく、 R_{f2} はペンタフルオロフェニル基が好ましい。

[0038] 本発明の触媒は、このような骨格にフッ素を有しているため、高い活性を示すことができ、また、分子量の高いオレフィン系重合体を製造することができる。

[0039] また、 R_1 , R_2 , R_3 は各々独立して、炭素数1～20の炭化水素基が、特に各種置換芳香族基が好ましい。置換芳香族基として最も好ましいのはフェニル基である。 R_1 ,

R_2 , R_3 は R_{f1} , R_{f2} 置と各々独立して同じであつてもよい。

[0040] 反応の促進のために、ホスフィン、ホスフィン酸化物、ケトン、エステル、エーテル、アルコール、ニトリル、アミン、ピリジン、オレフィン等を共存させるのが好ましい。特にオレフィンを共存させるのが好ましい。

[0041] 反応温度は0～100°C、室温～70°Cが好ましい。反応時間に特に制限はないが、1時間以内、特に20分以内が好ましい。

[0042] 反応は不活性雰囲気下で行うのが好ましく、アルゴン、窒素等が挙げられる。場合により微量の酸素、水分が存在していてもよい。

[0043] 反応は、通常溶媒を使用して実施するのが好ましく、溶媒としては脂肪族または芳香族溶媒が好ましく、これらはハロゲン化されていてもよい。

[0044] 例としては、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、イソデカン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン、エチルシクロヘキサン、ブチルクロリド、塩化メチレン、クロロホルムが挙げられる。

[0045] また、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、エタノール、メタノール、エチレングリコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、水等の極性溶媒であつてもよい。これらは混合していてもよい。

[0046] 一般に溶媒は、M換算で、1～20000 μ mol/L、さらには10～10000 μ mol/Lの濃度の範囲で使用するのが好ましい。

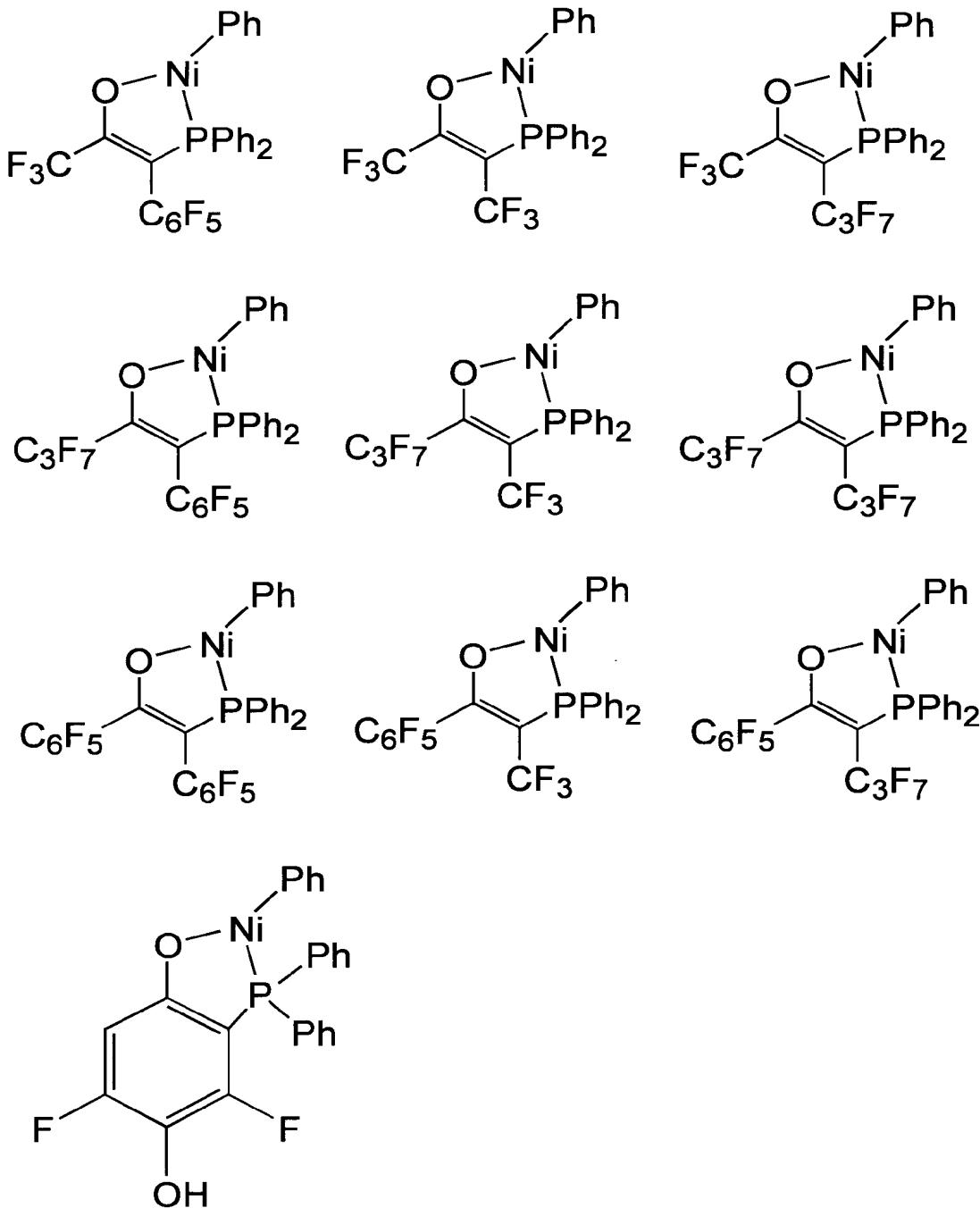
[0047] 反応において、配位子を調製するための2つの化合物のモル比は、1.5/1～1/1.5が好ましく、1.1/1～1/1.1がより好ましい。

[0048] 反応において、 ML_n /配位子のモル比は、反応収率を高めるため少なくとも ML_n を等量以上使用するのがよく、4/1～1/1が好ましく、3/1～2/1がより好ましい。

[0049] 本発明のオレフィン系重合触媒は複核であつてもよい。

[0050] 本発明のオレフィン系重合用触媒の具体例としては、下記一般式で示される化合物を好適に例示することができる。

[0051] [化17]



[0052] (式中、Phはフェニル基を示す)。

[0053] (オレフィン系モノマー)

本発明に用いられる、オレフィン系モノマーは、特に制限はないが、炭素数2～20

のオレフィンであることが好ましく、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペントン、3-メチル-1-ペントン、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロヘキサン、シクロペントン、シクロヘキセン、シクロオクテン、ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン等が挙げられる。

[0054] この中でも炭素数10以下の α -オレフィンが重合活性の高さから好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。これらのオレフィン系モノマーは、単独で使用してもよく、また2種以上使用してもよい。

[0055] また、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン、ノルボルナジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジメタノオクタヒドロナフタリエン、ジシクロペントジエン等のジエンを少量併用してもよい。

[0056] さらに、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{G}$ の式の化合物を少量併用してもよい。ここで、nは2~20、Gは水酸基、水酸基含有炭化水素基、エーテル基、フッ素化炭化水素基、エステル基、カルボン酸基、アルコキシリル基、シラノール基である。

[0057] オレフィン系モノマーの使用量としては、制限はないが、オレフィン系モノマー/触媒(中心金属または配位子のうち少ない方の量になる)がモル比で10~10⁹であることが好ましく、さらには100~10⁷が好ましく、とくには1000~10⁵が好ましい。当該モル比が小さすぎると、分子量の小さい重合体しか得られなくなり、大きすぎると、モノマーに対するポリマーの収率が低くなる傾向が生ずる。

[0058] (オレフィン系重合体)

オレフィン系重合に際し、溶媒を用いてもよい。溶媒としては特に制限はないが、脂肪族または芳香族溶媒が好ましく、これらはハロゲン化されていてもよい。例としては、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン、エチルシクロヘキサン、ブチルクロリド、塩化メチレン、クロロホルムが挙げられる。また、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、エタノール、メタノール、エチレングリ

コール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、水等の極性溶媒であってもよい。

[0059] これらの溶媒は単独で用いても良いし、複数を組み合わせて用いても良い。従って、気相重合、バルク重合だけでなく、溶液重合、懸濁重合、分散重合、乳化重合、乳化分散重合等を採用してもよい。

[0060] 重合温度は、-30～200°C、好ましくは0～100°C、特に好ましくは室温～70°Cで行われる。重合時間は特に制限はないが、通常10分～100時間、反応圧力は特に制限はないが、常圧～10MPaである。

[0061] 重合は不活性雰囲気下で行うのが好ましく、アルゴン、窒素等が挙げられる。場合により微量の酸素、水分が存在していてもよい。

[0062] また、重合はバッチ(不連続)、半連続、連続、いずれの方法で行ってもよい。

[0063] 本発明における重合とは、単独重合、ランダム共重合だけでなく、ブロック共重合、グラフト共重合等の共重合も含む。従って重合体も単独重合体、共重合体(ランダム、ブロック、グラフト等)を含む。それらの重合体は混合していてもよい。

実施例

[0064] 以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

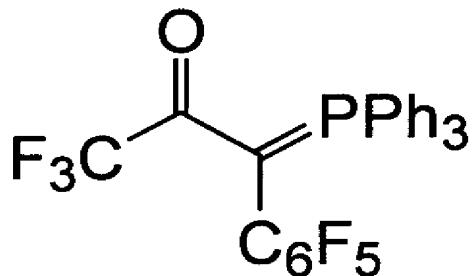
[0065] (合成例1)

(配位子の合成)

J. Org. Chem. 5558頁, 53(23)巻, 1988年を参考にして以下のように合成した。窒素雰囲気下、ペンタフルオロベンジルトリフェニルホスホニウムプロミド(Helvetic a Chimica Acta, 1928頁, 76巻, 1993年と同様に合成)2. 617g、乾燥THF(和光純薬製)11mlを仕込み、氷浴を用いて0°Cに冷却した。モレキュラーシーブで乾燥したトリエチルアミン(和光純薬製)1. 5mlを加え、15分攪拌した。さらにトリフルオロ酢酸無水物(東京化成製)0. 78mlを滴下し、0°Cで1時間、室温(15°C)で1時間反応させた。濾液を濃縮し、蒸留水(和光純薬製)15mlで洗浄、乾燥した。得られた生成物を60°Cのメタノールに溶解させ0°Cまで徐々に冷却し、再結晶を行った。乾燥後の収量は、1. 5gであった。¹H-NMR(CDCl₃)によりベンジルプロトンが消失し

ていることから、下記化学式で示される化合物が生成していることがわかる。

[0066] [化18]



[0067] (式中、Phはフェニル基を示す)

(実施例1)

(オレフィン系重合用触媒の調製と1-ヘキセンの重合)

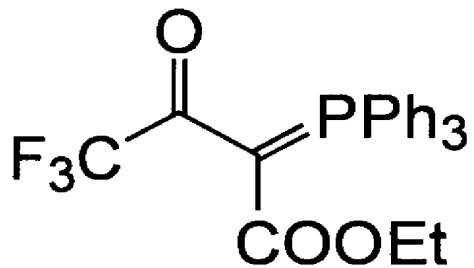
窒素雰囲気下、合成例1で得られた化合物14.8mg(27.5 μ mol)、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(関東化学製)15.1mg(55 μ mol)に、乾燥トルエン(和光純薬製)10ml、モレキュラーシーブで乾燥した1-ヘキセン(和光純薬製)10mlを加え、60°Cで3時間重合させた。トルエンと未反応1-ヘキセンを留去し、ポリヘキセンを得た。収量は、4.0gであった。

[0068] (比較例1)

(オレフィン系重合用触媒の調製と1-ヘキセンの重合)

窒素雰囲気下、J. Org. Chem. 5558頁, 53(23)巻, 1988年と同様に合成した下記化学式で示される化合物12.2mg(27.5 μ mol)、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(関東化学製)15.1mg(55 μ mol)に、乾燥トルエン(和光純薬製)10ml、モレキュラーシーブで乾燥した1-ヘキセン(和光純薬製)10mlを加え、60°Cで3時間重合させた。トルエンと未反応1-ヘキセンを留去し、ポリヘキセンを得た。収量は、3.4gであった。

[0069] [化19]



[0070] (式中、Phはフェニル基を示す)

実施例1のオレフィン系重合用触媒の方が比較例1より収量が高く、高活性であることがわかる。

[0071] (実施例2)

(オレフィン系重合用触媒の調製とエチレンの重合)

アルゴン雰囲気下、合成例1で得られた化合物14. 8mg (27. 5 μ mol)、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(関東化学製)15. 1mg (55 μ mol)に、ナトリウム/ベンゾフェノンを用いて乾燥させたトルエン10ml、脱酸素剤および脱水剤(ガスクリーンおよびドライカラム、それぞれ日化精工製)で精製したエチレン(住友精化製)を、系を一旦減圧にして常圧で加え、70°Cで1時間重合させた。トルエンを留去し、ポリエチレンを得た。収量は、0. 41g であった。高温GPCによる分子量(オルトジクロロベンゼン、145°C、RI検出、PS換算)は、Mw11100、Mn3300であった。

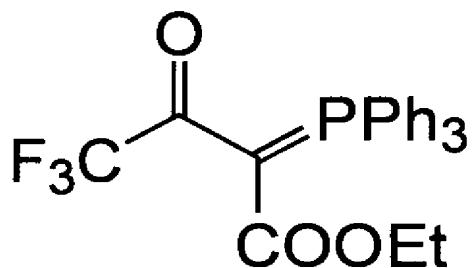
[0072] (比較例2)

(オレフィン系重合用触媒のその場調製とエチレンの重合)

アルゴン雰囲気下、J. Org. Chem. 5558頁、53(23)巻、1988年と同様に合成した下記化学式で示される化合物12. 2mg (27. 5 μ mol)、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(関東化学製)15. 1mg (55 μ mol)に、ナトリウム/ベンゾフェノンを用いて乾燥させたトルエン10ml、脱酸素剤および脱水剤(ガスクリーンおよびドライカラム、それぞれ日化精工製)で精製したエチレン(住友精化製)を、系を一旦減圧にして常圧で加え、70°Cで1時間重合させた。トルエンを留去し、ポリエチレンを得た。0. 3

4g。高温GPCによる分子量(オルトジクロロベンゼン、145°C、RI検出、PS換算)は、Mw3600、Mn1000であった。

[0073] [化20]



[0074] (式中、Phはフェニル基を示す)

実施例2のオレフィン系重合用触媒により得られたポリエチレンの方が比較例2より収量が高く、高活性であること、また高分子量であることがわかる。

[0075] (実施例3)

(オレフィン系重合用触媒の調製とエチレンの重合)

重合容器として100mlのステンレススチール製オートクレーブを用いた。窒素雰囲気下、合成例1で得られた化合物14.8mg (27.5 μ mol)、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(関東化学製)15.1mg (55 μ mol)に、水素化カルシウムを用いて乾燥させたトルエン10ml、脱酸素剤および脱水剤(ガスクリーンおよびドライカラム、それぞれ日化精工製)で精製したエチレン(住友精化製)を、0.45MPaで加え、70°Cで15分重合させたところ、系は固化した。トルエンを留去し、ポリエチレンを得た。収量は、4.1gであった。

[0076] (実施例4)

(オレフィン系重合用触媒の調製とエチレンの重合)

窒素雰囲気下、トリフェニルホスフィン(和光純薬製)13.1mg (50 μ mol)、2,6-ジフルオロ-1,4-ベンゾキノン(J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2719頁, 1巻, 2002年に準じて合成)7.2mg (50 μ mol)に脱水トルエン(和光純薬製)4ml、脱水メタノール(和光純薬製)1mlを加え、室温で20分攪拌した。得られた溶液を一旦濃縮

後、脱水トルエンを10ml再び加えた。この溶液をビス(シクロオクタジエン)ニッケル(関東化学製)15.1mg(55 μ mol)に加え、さらに、得られた溶液を100mlのステンレススチール製オートクレーブに入れた。脱酸素剤および脱水剤(ガスクリーンおよびドライカラム、それぞれ日化精工製)で精製したエチレン(住友精化製)を、0.45 MPaで加え、70°Cで3時間重合させた。収量は0.4gであった。

[0077] (比較例3)

(オレフィン系重合用触媒のその場調製とエチレンの重合)

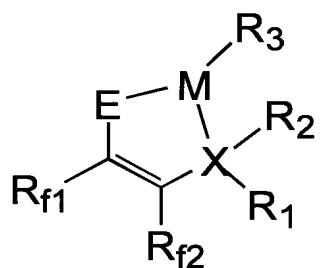
窒素雰囲気下、トリフェニルホスフィン(和光純薬製)13.1mg(50 μ mol)、2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン(和光純薬製)8.9mg(50 μ mol)に脱水トルエン(和光純薬製)4ml、脱水メタノール(和光純薬製)1mlを加え、室温で20分攪拌した。得られた溶液を一旦濃縮後、脱水トルエンを10ml再び加えた。この溶液をビス(シクロオクタジエン)ニッケル(関東化学製)15.1mg(55 μ mol)に加え、さらに、得られた溶液を100mlのステンレススチール製オートクレーブに入れた。脱酸素剤および脱水剤(ガスクリーンおよびドライカラム、それぞれ日化精工製)で精製したエチレン(住友精化製)を、0.45MPaで加え、70°Cで3時間重合させた。収量は0.01gであった。

[0078] 実施例4のオレフィン系重合用触媒により得られたポリエチレンの方が比較例3より収量が高く、高活性であることがわかる。

請求の範囲

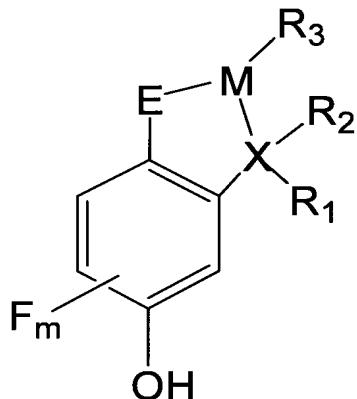
[1] 下記一般式(1)または一般式(2)または一般式(3)であることを特徴とするオレフィン系重合用触媒。

[化1]



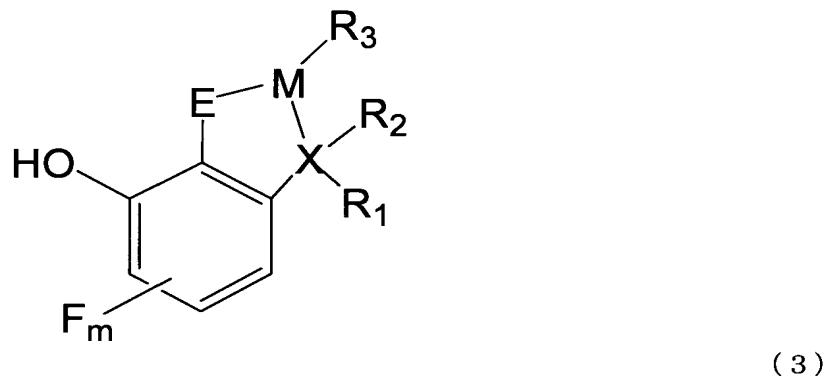
(1)

[化2]



(2)

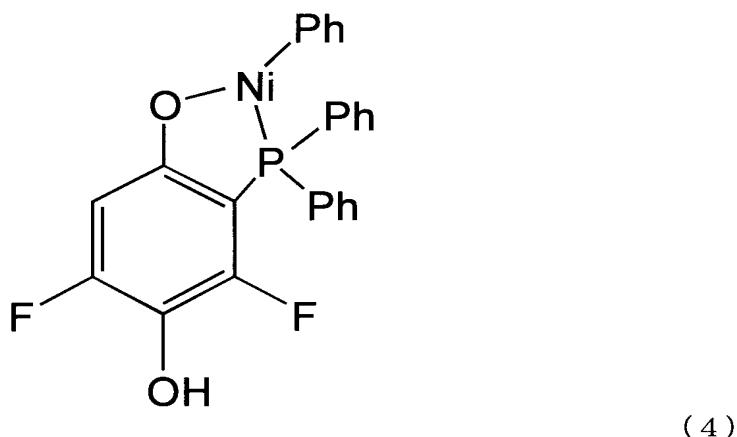
[化3]



(式中、Mはニッケル、パラジウムまたは白金である。Eは酸素または硫黄である。Xはリン、砒素またはアンチモンである。R₁, R₂, R₃は各々独立して、水素または炭素数1～20の炭化水素基である。R_{f1}, R_{f2}は各々独立してフッ素原子または炭素数1～20のフッ素化炭化水素基である。Fはフッ素である。mは1～3である。)

- [2] Mがニッケルであることを特徴とする、請求項1に記載のオレフィン系重合用触媒。
- [3] Eが酸素、Xがリンであることを特徴とする、請求項1または2に記載のオレフィン系重合用触媒。
- [4] R_{f1}およびR_{f2}が炭素数1～20のフッ素化炭化水素基であることを特徴とする、請求項1から3のいずれか1項に記載のオレフィン系重合用触媒。
- [5] R_{f1}がトリフルオロメチル基、R_{f2}がペンタフルオロフェニル基であることを特徴とする、請求項4に記載のオレフィン系重合用触媒。
- [6] R₁, R₂, およびR₃がフェニル基であることを特徴とする、請求項1から5のいずれか1項に記載のオレフィン系重合用触媒。
- [7] 下記一般式(4)であることを特徴とする請求項6記載のオレフィン系重合用触媒。

[化4]



(式中、Phはフェニル基を示す)

- [8] 請求項1から7のいずれか1項に記載のオレフィン系重合用触媒を用いて得られるオレフィン系重合体。
- [9] オレフィン系モノマーが炭素数10以下の α -オレフィンであることを特徴とする、請求項8記載のオレフィン系重合体。
- [10] 請求項1から7のいずれか1項に記載のオレフィン系重合用触媒の製造方法。
- [11] 請求項8または9に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F4/80, C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F4/00-4/82

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2002/024763 A1 (ATOFINA), 28 March, 2002 (28.03.02), Description as a whole & EP 1322677 A1 & FR 2814169 A1 & AU 9003501 A & CN 1458939 A	8, 9 1-7, 10, 11
A	DE 2923206 A1 (Chemische Werke Hüls AG), 11 December, 1980 (11.12.80), Description as a whole (Family: none)	1-11
A	HEINICKE, Joachim et al., 2-phosphanylphenolate nickel catalysts for the polymerization of ethylene, Chemistry—A European Journal, 2003, 9(24), 6093-6107	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
01 April, 2005 (01.04.05)

Date of mailing of the international search report
19 April, 2005 (19.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002115

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KEIM, Wilhelm et al., Reactions of chelate ylides with nickel(0) complexes, Organometallics, 1986, 5(11), 2356-9	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 4/80, C08F 10/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 4/00-4/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2002/024763 A1 (ATOFINA), 2002. 03. 28, 明細書全体 &EP 1322677 A1 &FR 2814169 A1 &AU 9003501 A	8, 9
A	&CN 1458939 A	1-7, 10, 11
A	DE 2923206 A1 (Chemische Werke Hüls AG), 1980. 12. 11, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-11
A	HEINICKE, Joachim et al., 2-phosphanylphenolate nickel catalysts for the polymerization of ethylene, Chemistry—A European Journal, 2003, 9(24), 6093-6107	1-11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.04.2005

国際調査報告の発送日

19.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	KEIM, Wilhelm et al., Reactions of chelate ylides with nickel(0) complexes, Organometallics, 1986, 5(11), 2356-9	1-11